

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-078213

(43)Date of publication of application : 14.03.2003

(51)Int.Cl.

H01S 5/343

(21)Application number : 2001-268421

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 05.09.2001

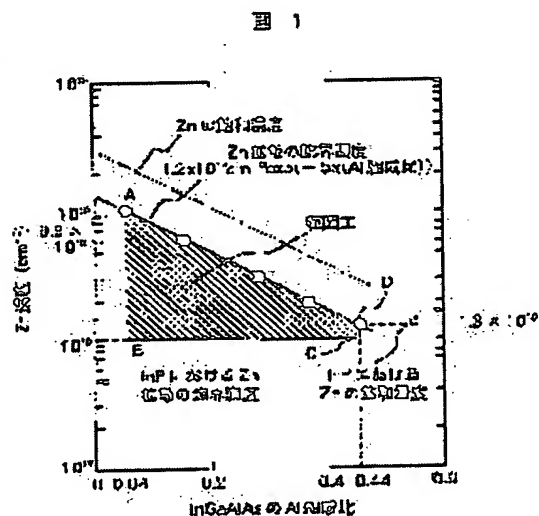
(72)Inventor : TSUCHIYA TOMONOBU

## (54) SEMICONDUCTOR OPTICAL DEVICE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a modulation-doped multiple quantum well structure having a sharp Zn profile of a few nm by satisfying two requirements, an increase in Zn concentration, and a reduction in the diffusion of Zn by the use of an organic metal vapor growth method using Zn.

SOLUTION: InGaAlAs quaternary mixed crystals are used, and Zn concentration is so set as to be equal to a critical concentration or below at which Zn starts suddenly to diffuse in the crystal composition of InGaAlAs.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-78213

(P2003-78213A)

(43) 公開日 平成15年3月14日 (2003.3.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 S 5/343

識別記号

F I

H 0 1 S 5/343

データベース (参考)

5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の枚数 16 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-268421 (P2001-268421)

(22) 出願日 平成13年9月5日 (2001.9.5)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 土屋 朋信

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 100068504

弁理士 小川 勝男 (外2名)

Fターム (参考) 5F073 AA13 AA45 AA53 AA74 CA15

CB02 CB13 DA05 DA21 EA25

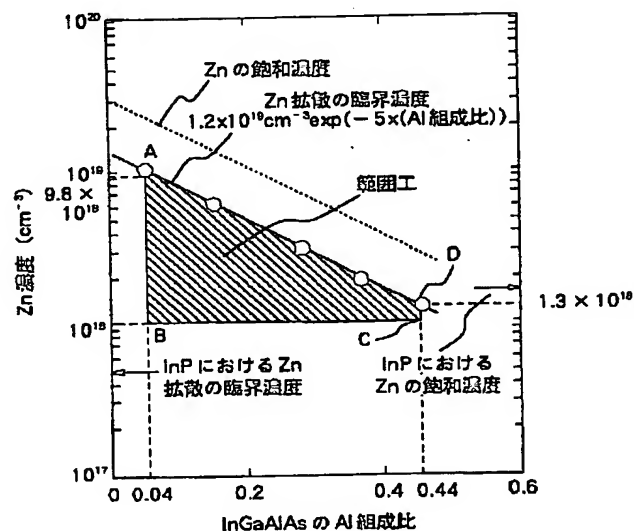
(54) 【発明の名称】 半導体光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Znを用いた有機金属気相成長法を用いて、Zn濃度の増大とZn拡散の低減を両立し、数nmの急峻なZnプロファイルを有する変調ドープ多重量子井戸構造を実現する。

【解決手段】 InGaAlAs系4元混晶を用い、Zn濃度と結晶組成の範囲を各InGaAlAs組成でZn拡散が急激に発生する臨界濃度以下となす。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基板の上部に、第 1 の半導体層とこの第 1 の半導体層より禁制帯幅の大きい第 2 の半導体層とを有する量子井戸構造の活性層領域を有し、前記量子井戸構造の前記第 2 の半導体層は 4 元系混晶の  $\text{InGaAlAs}$  からなり、且つ前記第 2 の半導体層が  $\text{Zn}$  を含有する変調ドーピングがなされていることを特徴とする半導体光素子。

【請求項 2】 前記量子井戸構造が、前記第 1 の半導体層とこの第 1 の半導体層より禁制帯幅の大きい前記第 2 の半導体層とを交互に重ね合わせた多重量子井戸構造であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体光素子。

【請求項 3】 前記半導体基板が  $\text{InP}$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体光素子。

【請求項 4】 前記第 1 の半導体層がアン・ドープの材料で構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体光素子。

【請求項 5】 前記アン・ドープの材料は  $\text{InGaAlAs}$  であることを特徴とする請求項 4 に記載の半導体光素子。

【請求項 6】 前記第 2 の半導体層が含有する  $\text{Zn}$  の濃度が、前記第 2 の半導体層での  $\text{Zn}$  の拡散に関する臨界濃度以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体光素子。

【請求項 7】 前記第 2 の半導体層である  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_y\text{As}$  (但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y \neq 1$ ) が含有する  $\text{Zn}$  の濃度が、該当する  $\text{Al}$  の組成比  $y$  に対して  $1.2 \times 10^{19} \exp(-5 \times y)$  で表される値以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体光素子。

【請求項 8】 前記量子井戸構造内の前記第 1 の半導体層は 4 元系混晶の  $\text{InGaAlAs}$ 、 $\text{InGaAsP}$ 、及び 3 元系混晶の  $\text{InGaAs}$  の群から選ばれた少なくとも 1 つを有することを特徴とする請求項 1 に記載の半導体光素子。

【請求項 9】 前記第 2 の半導体層が  $\text{InGaAlAs}$  によってなり、且つ第 2 の半導体層の  $\text{Al}$  組成が 0.04 から 0.44 の範囲にあり、且つその  $\text{Zn}$  濃度が、前記第 2 の半導体層の  $\text{Al}$  組成に対して、 $\text{Al}$  組成比と対数表現の  $\text{Zn}$  濃度との関係図において、 $\text{Al}$  組成比が 0.04 では  $\text{Zn}$  濃度が  $9.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、 $\text{Al}$  組成比が 0.44 では  $\text{Zn}$  濃度が  $1.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  の点を結ぶ直線での  $\text{Zn}$  濃度以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体光素子。

【請求項 10】 前記  $\text{Zn}$  の濃度が  $1.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体光素子。

【請求項 11】 前記  $\text{Zn}$  の濃度が、前記第 2 の半導体層の  $\text{Al}$  組成に対して、 $\text{Al}$  組成比と対数表現の  $\text{Zn}$  濃度との関係図において、 $\text{Al}$  組成比が 0.04 の時、 $\text{Zn}$

濃度が  $9.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、 $\text{Al}$  組成比が 0.04 の時、 $\text{Zn}$  濃度が  $1.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、 $\text{Al}$  組成比が 0.44 の時、 $\text{Zn}$  濃度が  $1.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、 $\text{Al}$  組成比が 0.44 の時、 $\text{Zn}$  濃度が  $1.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  の 4 点で囲まれる範囲内にあることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体光素子。

【請求項 12】 化合物半導体薄膜積層体と、この化合物半導体薄膜積層体内に少なくとも p 型の  $\text{InGaAlAs}$  になる薄層を光ガイド層あるいは食刻停止層として有し、前記 p 型の  $\text{InGaAlAs}$  になる薄層に  $\text{Zn}$  が導入され且つ  $\text{Zn}$  濃度が  $\text{Zn}$  の拡散に関する臨界濃度を超えないことを特徴とする半導体光素子。

【請求項 13】 前記化合物半導体薄膜積層体は量子井戸構造の活性層領域を有する請求項 12 に記載の半導体光素子。

【請求項 14】 前記化合物半導体薄膜積層体が所望半導体基板の上部に、前記化合物半導体薄膜積層体の積層方向がこの半導体基板の主面に沿う方向に形成され、前記化合物半導体薄膜積層体内にストライプ状の半導体積層領域と、このストライプ状の半導体積層領域の長手方向に平行な両側面に第 1 及び第 2 の半導体領域を有し、ストライプ状の半導体積層領域は少なくとも活性層領域を有し、前記第 1 及び第 2 の半導体領域は  $\text{Zn}$  を含有する  $\text{InGaAlAs}$  層を少なくとも有し、前記  $\text{InGaAlAs}$  層の  $\text{Zn}$  の濃度が、当該材料に対する  $\text{Zn}$  の拡散に関する臨界濃度を超えないことを特徴とする請求項 12 に記載の半導体光素子。

【請求項 15】 半導体基板の上部に、活性層領域の量子井戸構造を構成する、4 元系混晶の  $\text{InGaAlAs}$  よりなる第 1 の半導体層を有機金属気相成長法によって形成する工程、この第 1 の半導体層より禁制帯幅の大きく且つ 4 元系混晶の  $\text{InGaAlAs}$  よりなり且つ  $\text{Zn}$  を当該材料の  $\text{Zn}$  に関する臨界濃度以下で含有する第 2 の半導体層を有機金属気相成長法によって形成する工程とを、少なくとも有することを特徴とする半導体光素子の製造方法。

【請求項 16】 前記第 1 の半導体層及び第 2 の半導体層を有する前記半導体積層体を形成した後、更に前記半導体積層体の少なくとも一部をストライプ状に加工し、前記ストライプ状の前記半導体積層体の長手方向に平行な両側面に第 1 及び第 2 の半導体領域を有機金属気相成長法によって形成することを特徴とする請求項 15 に記載の半導体光素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本願発明は半導体光素子、わけても  $\text{InGaAlAs}$  を用いた半導体レーザ装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】  $\text{InP}$  基板上半導体レーザの結晶成長法

では主に有機金属気相成長法が用いられており、結晶組成は主に  $\text{InGaAsP}$  で形成され、p 型のドーパントには  $\text{Zn}$ 、n 型のドーパントには  $\text{Si}$ 、 $\text{Se}$  が用いられている。n 型のドーパントである  $\text{Si}$ 、 $\text{Se}$  は拡散しにくい、p 型のドーパントである  $\text{Zn}$  は拡散しやすい。このため、例えば薄膜の多重量子井戸構造内の障壁層へのみ  $\text{Zn}$  をドーピングした構造（変調ドーピング多重量子井戸構造）を作製した場合、 $\text{Zn}$  が障壁層から井戸層へ拡散してしまうため、急峻なドーピングプロファイルを実現することは困難であった。また薄膜以外の例として、p 型のガイド層や p 型の埋め込み層の  $\text{Zn}$  濃度を増大した場合、ある  $\text{Zn}$  濃度まではレーザ特性が向上するが、 $\text{Zn}$  濃度が高すぎた場合にはアン・ドーピング活性層にまで  $\text{Zn}$  が拡散してしまうため、レーザ特性が急激に劣化してしまう。このような変調ドーピング多重量子井戸構造や p 型ガイド層におけるドーピング特性とレーザ特性との関係については、以下の報告例がある。（１） $\text{InGaAsP}$  系レーザの  $\text{Zn}$  変調ドーピング多重量子井戸構造については、 $\text{Zn}$  拡散抑制層として障壁層内に 0.7 nm 膜厚の  $\text{InGaAs}$  を設けた例がある。この例は、例えば、日本国公開公報、特開平 7-131105 号（文献 1）である。（２） $\text{Zn}$  以外の p 型変調ドーピング構造については、 $\text{Be}$  による検討例がある。この例は、例えば、アプライド フィジクス レターズ (Applied Physics Letters)、78 ページ、Vol. 51、(1987)（文献 2）である。（３）一方、 $\text{InGaAsP}$  系以外の結晶材料として、 $\text{InGaAlAs}$  系が着目されており、 $\text{InGaAlAs}$  系における  $\text{Zn}$  ドーピングについて報告がある。それは、例えばジャーナル オブ クリスタル グロース (Journal of Crystal Growth)、463 ページ、Vol. 135 (1994)（文献 3）で検討されている。（４） $\text{InGaAsP}$  系レーザの p 型ガイド層や p 型クラッド層の  $\text{Zn}$  濃度と素子特性の関係についての報告もある。それは、例えば、アイ・イー・イー・イー フォトニック テクノロジー レターズ (IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS)、1558 ページ、Vol. 9、No. 12 (1997)（文献 4）がある。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本願発明は、良好な量子井戸構造の活性層領域を有する半導体光素子を実現することである。わけでも、本願発明は良好な p 型変調ドーピングがなされた多重量子井戸構造の活性層領域を有する半導体光素子を実現することである。このことによって、当該半導体光素子の緩和振動周波数特性の改善を図るものである。

【0004】より具体的な技術的課題は、化合物半導体分野における、 $\text{Zn}$  による急峻なドーピング濃度の制御は困難性を背景に、p 型変調ドーピングがなされた多重量子井戸構造の活性層領域を実現することである。このために、p 型ドーパントの代表的な  $\text{Zn}$  による急峻なド

ーピングプロファイルを実現することが必要となる。又、レーザ素子構造においては、しきい電流の増大や効率の劣化を抑制しながら素子抵抗の低減を図ることが可能となる。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本願発明の代表的な第 1 の形態の骨子は、次の通りである。

(1) 活性層領域の半導体材料として、 $\text{InGaAlAs}$  系 4 元系混晶を用いる。

(2) この活性層領域は量子井戸構造で形成され、且つこの量子井戸構造は、その障壁層に p 型ドーパント、 $\text{Zn}$  を用いた変調ドーピングがなされる。尚、その要請に応じて、前記量子井戸構造は多重量子井戸構造を用いることが出来る。又、必要に応じて、歪量子井戸構造、歪補償量子井戸構造などを用いることが出来ることは言うまでもない。

【0006】本願発明は、前記 p 型ドーパントが、 $\text{InGaAlAs}$  系 4 元系混晶において、前記 p 型ドーパントの濃度を十分確保しつつ、半導体レーザ装置の活性層領域として用い得る変調ドーピングを行うことが出来ることを見出したことによる。

【0007】より具体的には、本願発明によれば、 $\text{Zn}$  を用いた有機金属気相成長法において、 $\text{Zn}$  濃度の増大と  $\text{Zn}$  拡散の低減を両立し、例えば、数 10 nm 以下の膜厚で急峻な  $\text{Zn}$  ドーピングプロファイルを実現することが可能となる。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】具体的な実施の形態を例示するに先立って、本願発明の代表的な形態の基本事項を詳細に説明する。

【0009】本願発明では、勿論用いる材料において、 $\text{Zn}$  拡散が急激に発生する臨界濃度を超えない  $\text{Zn}$  濃度の増大を図ることが肝要である。具体的には、多重量子井戸構造の障壁層に用いる化合物半導体材料として、これまで用いられてきた  $\text{InGaAsP}$  系材料では無く  $\text{InGaAlAs}$  系 4 元系混晶を用い、且つ  $\text{Zn}$  濃度を各  $\text{InGaAlAs}$  組成で  $\text{Zn}$  拡散が急激に増大する臨界濃度以下とした。 $\text{InGaAlAs}$  系結晶は、 $\text{InP}$  基板に格子整合しながら  $\text{InGaAsP}$  系と同等の範囲のバンドギャップ波長を制御できる。即ち、組成が  $\text{InP}$  から  $\text{InGaAs}$  に渡る範囲を制御可能である。又、同じバンドギャップ波長における  $\text{InGaAlAs}$  系の  $\text{Zn}$  の飽和濃度は、 $\text{InGaAsP}$  系に比べ高いと判断される。例えば、 $\text{InP}$ （バンドギャップ波長：920 nm）の飽和濃度は  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  -  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\text{InAlAs}$ （バンドギャップ波長：850 nm）の飽和濃度は  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  -  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  である。詳しくは図 1 を参照することで理解される。 $\text{Zn}$  拡散は各エピタキシャル層における  $\text{Zn}$  の飽和濃度に依存している。同じ  $\text{Zn}$  濃度であれば、飽和濃度の高い

エピタキシャル層の方が、Zn拡散が発生する臨界濃度も高くなる。このため、同じバンドギャップ波長ではInGaAsP層よりInGaAlAs層の方がZn拡散は発生しにくくなる。本願発明では各InGaAlAs組成でのZn拡散の臨界濃度をまとめ、この濃度以下でZn濃度の増大を図った。

【0010】以下、本願発明の実施にあつたの詳細を図1より図5を用いて説明する。図1はInGaAlAs系材料のAl組成比とこれに対するZn濃度の関係を示す図、図2はInP基板上にアンドープInGaAlAs層、ZnドープInGaAlAs層を成長した時のZnプロファイルである。この時、アンドープInGaAlAs層は、InP基板に格子整合し、バンドギャップ波長は950nmである。又、ZnドープInGaAlAs層は、InP基板に格子整合し、バンドギャップ波長は950nmである。各曲線はZn原料であるDEZn (Diethylzinc: ジエチル亜鉛) のキャリアガス流量が5cc/sec、40cc/sec、100cc/sec、300cc/sec、及び500cc/secの結果を示している。DEZnの恒温槽温度は-10℃の例である。

【0011】図2によれば、次の事実を理解することが出来る。Zn原料であるDEZnの供給量に伴いZn濃度は増大して行くが、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 付近以上ではアンドープ層へのZn拡散が増大し、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  -  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 付近にZn濃度は飽和した。更に、飽和濃度付近でDEZnを過剰に供給すると(500cc)、Znの拡散距離は急激に増大した。これは飽和濃度に近づくことにより格子間に入る不活性なZnが増大し、格子間のZnは拡散しやすいからである。さらに飽和濃度以上では過剰なZnがアンドープ層へ容易に押し出されるからである。

【0012】図3は、InP基板上にアンドープInGaAlAs層、Znドープの各種組成波長のInGaAlAs系材料層を成長した時のZnプロファイルである。Zn原料であるDEZn(-10℃)を300ccに固定し、InGaAlAs層の組成を変えた時のZnプロファイルである。InGaAs層や1.3μm波長のInGaAlAs層でのZn濃度は $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 付近であり、950nmのInGaAlAs層やInAlAs層に比べZn濃度は増大し、急峻なZnプロファイルが得られた。一方、InAlAsでは平坦部のZn濃度が減少し、Zn拡散の距離も増大した。これはInAlAs層でのZnの飽和濃度やZn拡散の臨界濃度が $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より低いことから、過剰なZnがアンドープ層へ拡散したことによる。

【0013】図1は以上の結果を基に、各InGaAlAs組成におけるZnの飽和濃度とZn拡散が発生する臨界濃度をまとめた図である。InGaAlAs層の各組成は、In組成を0.52~0.53でほぼ固定しながら、GaとAlの比率を変えることにより、InP基板に格子整合する組成を実現できる。図1はAl組成に対するZnの飽和濃度、Zn拡散の臨界濃度をまとめた。

各InGaAlAs組成(InAlAsからInGaAsに変化する組成)において、Zn拡散の臨界濃度はZnの飽和濃度の約半分程度であつた。InAlAs (Al組成0.48)層での臨界濃度は約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、InGaAs (Ga組成0.47)でのZn拡散の臨界濃度は約 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、Al組成の減少に伴い臨界濃度は増大する。この関係を単純な対数で近似すると約 $1.2 \times 10^{19} \exp(-5 \times (\text{Alの組成比}))$ となる。またInP層(波長: 920nm)におけるZn拡散の臨界濃度は、約 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 付近であり、InGaAsP層とInGaAlAs層を同じバンドギャップ波長で比較するとInGaAsP系の方がZn拡散の臨界濃度は低い傾向であつた。即ち、例えば920nmのInGaAlAs層での臨界濃度は約 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 付近であつた。

【0014】図4、図5は、実際に作製したInGaAlAs層(波長: 1100nm、Al組成: 0.35)へ変調ドープ構造を、SIMS (Secondary Ion mass Spectroscopy) 分析した時の、多重量子井戸構造内のZnプロファイルである。図4ではIn、Al、P及びZnの深さ方向での分布が示される。図の上部に量子井戸構造の各層が、各元素の分布に対応して示されている。図4を参照すれば、Znのドーパントを用いて良好な変調ドープ多重量子井戸構造が実現出来たことが確認される。即ち、図4に見られるように、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  -  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の高濃度なZnにおいても10nm以下で急峻にZn濃度が減少し、井戸層へのZn拡散は見られないといつて十分である。

【0015】更に、図5は、複数のZn濃度及びアニールの影響を実験した結果である。図5は、やはりIn、Al、及びZnの深さ方向での分布を示す。Zn濃度は $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の二種類である。又、 $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の例については、700℃、1時間の高温熱アニールを行った例を例示した。図5に見られるように、700℃、1時間の高温熱アニール前後においても、Znプロファイルに変化は見られない。しかし、一方、Zn濃度が $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とZn拡散の臨界濃度を超えた場合には、容易に拡散することを示している。Zn濃度が $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の変調ドープ多重量子井戸構造の井戸層に対し、アニールの後、Zn濃度が $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の変調ドープ多重量子井戸構造の井戸層となっている。これでは、実質的に変調ドープ構造としての役割を果たせない。本願発明の実施に当っては、母材に対するZn拡散の臨界濃度を超えないZn濃度とすることである。

【0016】以上の諸事実に基づき、Znによる変調ドープされた多重量子井戸構造やZnドーピングされ

た光ガイド層において、ZnをドーピングするInGaAlAs層の結晶組成とZn濃度の関係を臨界濃度以下で最適化することにより、素子特性の向上とZn拡散による特性劣化の両立を図ることが出来る。

【0017】以上詳述した本願発明の要点を列举すれば、次の通りである。尚、半導体レーザ素子を構成する場合、本量子井戸構造を有する活性層領域以外の構成は通例の半導体レーザ素子に関する諸手段を用いて十分である。レーザ素子での光の帰還手段も、ファブリ・ペロー、DFB (Distributed Feedback)、あるいはDBR (Distributed Bragg Diffraction) の各種のものをその要請に応じて用いることが出来る。又、横方向の光閉じ込めに関しても、リッジ型、埋め込みヘテロ型など各種のものを、その要請に応じて採用することが出来る。

【0018】本願発明の基本形態は、半導体基板の上部に、第1の半導体層とこの第1の半導体層より禁制帯幅の大きい第2の半導体層とを有する量子井戸構造の活性層領域を有し、前記量子井戸構造の第2の半導体層は4元系混晶のInGaAlAsからなり、且つ前記量子井戸構造は前記第2の半導体層がZnを含有する変調ドーピングがなされている半導体光素子である。

【0019】この量子井戸構造は、前記第1の半導体層とこの第1の半導体層より禁制帯幅の大きい前記第2の半導体層とを交互に重ね合わせた多重量子井戸構造を必要に応じて用いることが出来る。半導体基板はInPが最も有用な材料である。又、第1の半導体層、即ち、いわゆる井戸層はアン・ドープのInGaAlAsが多く用いられる。

【0020】更に、第2の半導体層、いわゆる障壁層が含有するZnの濃度が、前記第2の半導体層でのZnの拡散に関する臨界濃度以下とすることに留意する必要がある。

【0021】又、前記第2の半導体層である $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_y\text{As}$  (但し、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y \neq 1$ ) が含有するZnの濃度は、該当するAlの組成比yに対して $1.2 \times 10^{19} \exp(-5 \times y)$ で表される値以下であると云うことが出来る。

【0022】更に、Zn濃度について、より具体的に実用的な範囲例示すれば、InGaAlAsなる第2の半導体層のAl組成が0.04から0.44の範囲にあり、且つそのZn濃度が、前記第2の半導体層のAl組成に対して、Al組成比と対数表現のZn濃度との関係図において、Al組成比が0.04ではZn濃度が $9.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Al組成比が0.44ではZn濃度が $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の点を結ぶ直線でのZn濃度以下である。

【0023】尚、前記Znの濃度は $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが好ましい。それは、実質的な良好な変調ドーピングを得るにある。変調ドーピングによりレーザ

の緩和振動周波数を増大することが可能となる。この緩和振動周波数は変調ドーピングされるZn濃度の増加に伴い増大し、緩和振動周波数の増大を図るために、前述の通り、Znの濃度は $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが好ましい。

【0024】より好ましいZnの濃度の範囲を図1に即して示せば、第2の半導体層のAl組成に対して、Al組成比と対数表現のZn濃度との関係図、図1において、Al組成比が0.04の時、Zn濃度が $9.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (図1の点A)、Al組成比が0.04の時、Zn濃度が $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (図1の点B)、Al組成比が0.44の時、Zn濃度が $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (図1の点C)、Al組成比が0.44の時、Zn濃度が $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (図1の点D) の4点で囲まれる範囲I内にある。本願発明の実施には4元系材料が好ましいが、この観点で前記の組成範囲がより好ましい範囲であるといえる。

【0025】本願発明の技術思想は、量子井戸構造のみならず、半導体光素子の光ガイド層、食刻停止層あるいは、ストライプ状の半導体領域の側面を埋め込む為の、いわゆる埋め込み層に適用することが出来る。こうして、半導体薄層よりのZnの拡散を防ぎつつ、p型半導体層の目的を果たすことが出来る。

【0026】本願発明は、半導体層の形成に、有機金属気相成長法を有用に用いることが出来る。即ち、製造方法に関する代表的な形態は、半導体基板の上部に、活性層領域の量子井戸構造を構成する、4元系混晶のInGaAlAsよりなる第1の半導体層を有機金属気相成長法によって形成する工程、この第1の半導体層より禁制帯幅の大きく且つ4元系混晶のInGaAlAsよりなり且つZnを当該材料のZnに関する臨界濃度以下で含有する第2の半導体層を有機金属気相成長法によって形成する工程とを、少なくとも有する製造方法である。

【0027】又、別な形態は、所望半導体基板の上部に、少なくとも活性層領域の量子井戸構造を構成する、4元系混晶のInGaAlAsよりなる第1の半導体層と、この第1の半導体層より禁制帯幅の大きく且つ4元系混晶のInGaAlAsよりなり且つZnを当該材料のZnに関する臨界濃度以下で含有する第2の半導体層とを含む半導体積層体を、有機金属気相成長法によって形成し、前記半導体積層体の少なくとも一部をストライプ状に加工し、前記ストライプ状の前記半導体積層体の長手方向に平行な両側面に第1及び第2の半導体領域を有機金属気相成長法によって形成するものである。このように、変調ドーピング多重量子井戸構造、多層構造、埋め込み構造の成長法が有機金属気相成長法を用いて有用である。

<従来技術の考察と諸問題> 上記従来技術の文献1に示された技術では、障壁層内のZn拡散は若干低減するが、井戸層に接する障壁層部分からのZn拡散を抑制す

るに難点があった。又、障壁層の膜厚が0.7nmと薄いため、Zn濃度が高い場合には、InGaAs層内のZn濃度が容易に飽和してしまう。従って、井戸層までZnが拡散してしまう難点があった。

【0028】上記文献2の技術では、分子線エピタキシー法でGaAs/AlGaAs量子井戸構造のAlGaAs障壁層にのみ $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の高濃度なBeをドーピングし、急峻なドーピングプロファイルを実現している。しかし、有機金属気相成長法ではBeを用いることができない。更に、ZnをInGaAsP障壁層へ高濃度にドーピングした場合、井戸層まで高濃度なZnドーピング層になってしまう難点があった。上記文献3の技術では、InP層に比べInAlAs層ではZn拡散が若干低減している。しかし、数十nm以上は拡散しており、急峻な変調ドーピング多重量子井戸構造をInAlAs層で実現することは不可能である。上記文献4の技術では、p-InPクラッド層から活性層直上のp-InGaAsPガイド層までをZnドーピングした構造において、素子抵抗は最も低くなるが、Znが活性層内にまで拡散し、しきい電流や効率などのレーザ特性が劣化する。このため、数十nm以上の厚膜においても、InGaAsP系におけるZn濃度の増大とZn拡散の低減を両立することは困難であった。以上、これまで報告された諸方策は、いずれも実用的な域に達していないのである。

<実施例1>図6は本願発明をp型変調ドーピング多重量子井戸構造に適用した例を示す断面図である。n-InP基板1上にn-InPバッファ層2 (Si濃度:  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、500nm膜厚)、n-InGaAlAsガイド層3 (80nm膜厚、InP基板に格子整合、組成波長: 1000nm、Si濃度:  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) を積層する。更に、この上部に、変調ドーピング歪量子井戸構造6 (5周期)、アンドープInGaAlAsガイド層7 (80nm膜厚、InP基板に格子整合、Al組成: 0.39、波長: 1000nm)、p-InAlAsクラッド層8 (100nm膜厚、InP基板に格子整合、Al組成: 0.48、Zn濃度:  $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ )、p-InGaAlAsエッチング停止層9 (50nm膜厚、InP基板に格子整合、Al組成: 0.30、Zn濃度:  $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ )、p-InPクラッド層10 (200nm、Zn濃度:  $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ )、p-InPクラッド層11 (1500nm膜厚、Zn濃度:  $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ )、p-InGaAsコンタクト層12 (200nm膜厚、InP基板に格子整合、Zn濃度:  $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) を順次成長する。尚、前記変調ドーピング歪量子井戸構造6は、アンドープInGaAlAs歪量子井戸層4 (歪量: +1.3%、6nm膜厚)、ZnドーピングInGaAlAs障壁層5 (歪量: -0.4%、10nm膜厚、障壁層のAl組成: 0.35、Zn濃度:  $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、両端の1nmはアンドープ) からなる。尚、障壁層と井戸層の周期は5周

期である。本願発明では、この多重量子井戸構造の構成が重要である。

【0029】この後、こうして準備した半導体積層体を、通例のエッチングによりリッジ状のメサ形状40を形成し、レーザ構造とした。図7はこれを示す素子の断面図である。図7では図6と同じ部位は同じ符号で示した。図7はレーザ光の進行方向と交差する面での断面図である。尚、符号30、31は各々側電極、p側電極、符号32はパッシベーション膜である。

【0030】本例では、InGaAlAs障壁層 (バンドギャップ波長1000nm) にはZn濃度  $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  のZnをドーピングしたが、アンドープ障壁層に比べ緩和振動周波数を約3割増大できた。又、 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  相当のZn流量をドーピングした場合には、井戸層にもZnが拡散したため、アンドープ障壁層に比べ、しきい電流値が4割増大したが、本実施例の範囲ではアンドープ歪多重量子井戸構造に比べ、しきい電流値の増大は1割程度であった。

【0031】尚、本願発明ではInGaAlAs障壁層の組成波長を1000nmとしたが、他の組成でも良い。1000nm以上の組成波長を有するInGaAlAsでは、Zn濃度を更に上げることができる。例えば、組成波長1200nmのInGaAlAs障壁層 (Al組成: 0.21) の場合、Zn濃度を  $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  にまで増大することができ、アンドープ障壁層に比べ、緩和振動周波数を約5割増大することができた。一方、InGaAlAs層におけるZn濃度の下限はMQW構造に依存するが、変調ドーピングの効果を出すためには、約  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  以上の濃度が望ましい。

【0032】障壁層の歪量については、本例では、-0.4%としたが、歪量に対する臨界膜厚以内であれば他の歪量でも良い。又、井戸層の歪量についても同様であり、歪量に対する臨界膜厚以内であれば他の歪量でも良い。歪の極性についても、本実施例では井戸層をプラス (圧縮)、障壁層をマイナス (引っ張り) としたが、逆の組み合わせでも良い。障壁層のドーピングについては、本実施例では両端1nmをアンドープとしたが、両端の数nm以下をアンドープ層もしくは障壁層全体を同様ドーピングとした変調ドーピング構造でも良い。又、障壁層の膜厚についても本実施例では10nmとしたが、より厚い膜厚で障壁層から発生するp型の正孔濃度を増大しても良い。

<実施例2>図8は本願発明をp型ガイド層及びp型クラッド層に適用した例を示す断面図である。

【0033】n-InP基板1上に、n-InPバッファ層2 (Si濃度:  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、500nm膜厚)、n-InGaAlAsガイド層3 (80nm膜厚、InP基板に格子整合、波長: 1000nm、Si濃度:  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ )、歪多重量子井戸構造14 (5周期)、p-InGaAlAsガイド層15 (80



nm膜厚、InP基板に格子整合、Al組成：0.39、波長：1000nm、Zn濃度： $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ）、p-InAlAsクラッド層16（100nm膜厚、InP基板に格子整合、Al組成：0.48、Zn濃度： $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ）、p-InGaAlAsエッチング停止層17（50nm膜厚、InP基板に格子整合、Al組成：0.30、Zn濃度： $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ）、p-InPクラッド層11（1700nm、Zn濃度： $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ）、p-InGaAsコンタクト層12（Zn濃度： $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ）を、順次成長する。尚、前記至多重量子井戸構造14は、アンドープInGaAlAs井戸層4（歪量：+1.3%、6nm膜厚）、アンドープInGaAlAs障壁層13（歪量：-0.4%、10nm膜厚、障壁層のAl組成：0.35）からなる。又、障壁層と井戸層の周期は5周期である。

【0034】次いで、こうして準備した半導体積層体を、エッチングによりリッジ状のメサ形状を形成し、レーザ構造とした。このメサ形状を有する半導体レーザ素子の断面構造は前述の例と基本的に同様であるので、図は省略する。

【0035】図9は当該半導体積層体の積層方向の深さに対するZnプロファイルである。図のZnプロファイルに各層との対応関係を示した。p-InPクラッド層のZn濃度がZn拡散の臨界濃度を超過していることからp-InGaAlAsエッチング停止層へZnが拡散している。しかし、エッチング停止層におけるZnの飽和濃度が高いため、エッチング停止層でのZn濃度が若干増大しただけであり、InAlAsクラッド層や活性層までの拡散は起きなかった。又、p-InAlAsクラッド層やp-InGaAlAsガイド層のZn濃度は $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ と高めである。しかし、p-InGaAlAs層におけるZn拡散の臨界濃度が高いことから、Znは、アンドープの多重量子井戸活性層までは拡散しなかった。以上のことから、ZnドープInGaAlAs系では低濃度のp-InPクラッド層やアンドープのガイド層を活性層直上に設ける必要が無く、活性層直上のZn濃度を増大することができる。

【0036】又、本願発明では、例えばアンドープInGaAlAsガイド層、低ドープ濃度p-InAlAsクラッド層10（Zn濃度： $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ）に比べ、抵抗を約1.5Ω程度低減でき、動作電圧においても8mWの出力時での動作電圧を約0.2V低減できた。

【0037】室温のしきい電流値は、従来の低濃度InGaAlAs系構造、低濃度のInGaAsP系構造、本願発明とも10-15mAであり、しきい電流値の増大は無かった。

【0038】一方、InGaAsP系混晶でp-InGaAsPガイド層（80nm膜厚、InP基板に格子整

合、波長：1000nm Zn濃度： $1.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ）、p-InPクラッド層（1700nm膜厚、InP基板に格子整合、Zn濃度： $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ）でZn濃度の増大を図った場合には、アンドープの活性層内へ過剰なZnが拡散し、しきい電流値は20-25mAと大幅に増大した。

【0039】尚、本願発明では活性層直上のガイド層やクラッド層のZn濃度を $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ としたが、InGaAlAs層の波長を長波長化すれば、図1の範囲内でさらなる高濃度化も可能である。又、InGaAlAs層におけるZn濃度の下限はメサ幅にも依存するが、高濃度にドーピングしすぎた場合にはレーザ発振時の損失になることから、素子抵抗と損失の点から $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ から $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 付近が望ましい。尚、本願発明ではアンドープの至多重量子井戸構造としたが、変調ドープ多重量子井戸構造でも良い。

<実施例3>図10は、本願発明をInGaAlAs系の埋め込み型レーザに応用した例である。図10はレーザ光の進行方向と交差する面での断面図である。

【0040】上記実施例と同様に、n-InP基板1上に活性層までの各層を積層する。更に、アンドープInGaAlAsガイド層7（80nm膜厚、InP基板に格子整合、Al組成：0.39、波長：1000nm）、p-InAlAsクラッド層8（50nm膜厚、InP基板に格子整合、Al組成：0.48、Zn濃度： $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ）、p-InPクラッド層10（200nm、Zn濃度： $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ）を積層する。この後、酸化膜をマスクとして、ドライエッチもしくはウェットエッチにより、当該半導体積層体の表面層から基板までをエッチングし、メサ形状18を形成する。そして、このメサ形状の両側を、p-InGaAlAs層19（500nm膜厚、InP基板に格子整合、波長：1050nm、Al組成：0.35、Zn濃度： $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ）、n-InAlAs層20（800nm膜厚、InP基板に格子整合、Al組成：0.48、n型濃度： $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ）、p-InGaAlAs層21（800nm膜厚InP基板に格子整合、波長：1050nm、Al組成：0.35、Zn濃度： $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ）、p-InP層22（400nm膜厚、Zn濃度： $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ）で埋め込んだ。酸化膜を除去後、通常が多層と同様にp-InPクラッド層11（1700nm、Zn濃度： $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ）、p-InGaAsコンタクト層12（Zn濃度： $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ）を積層し、埋め込み型レーザ構造とした。尚、符号33、34は各々n側電極、p側電極である。

【0041】本願発明によれば、従来のメサ側面をp-InP、n-InPのみで埋め込んだ場合には、Zn濃度を $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 程度にまで下げるにより、アンドープ活性層へのZn拡散を抑制していた。しかし、本願発明のInGaAlAs層で埋め込む場合には、Z



n 拡散の臨界濃度が高いことから、Zn 濃度の増大を図ることができた。この結果、p-n 接合による大きな電流ブロック効果を得ることができる。例えば、Zn 濃度： $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  に比べ、85℃での最大光出力を約4割増大できた。一方、メサ側面を  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の p-InP 層で埋め込んだ場合には、Zn が n-InP 層やアンドープ活性層に拡散してしまうため、しきい電流値が5割程度増大してしまったが、本願発明ではしきい電流値は低濃度 ( $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) の p-InP 層と同程度であった。

【0042】尚、本願発明ではメサ側面を組成波長：1050nmのInGaAlAsを用いていたが、他の組成波長を有するInGaAlAsでも良く、InGaAlAsの組成波長を長波長化すれば、図1の上限（例えば  $1.2 \times 10^{19} \exp(-5 \times (\text{Alの混晶比}))$ ）以内、でさらなる高濃度化も可能である。又、メサ側面の p-InGaAlAs 層における、Zn 濃度の下限は、埋め込み構造にも依存するが、低濃度では大きな電流ブロック効果が得られ無いことから、望ましくは  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上である。

【0043】尚、本願発明では埋め込み層の表面を p-InP 層で終わっているが、これは p-InP クラッド層との再成長界面の酸化を防ぐためであり、p-InP 埋め込み層から p-InGaAlAs へ Zn が拡散するが p-InGaAlAs 層における Zn の臨界濃度が高いことから、活性層への Zn 拡散は発生しなかった。

【0044】以上、詳述したように、Zn による InGaAlAs 系変調ドープ多重量子井戸構造や活性層直上の Zn 濃度において、Zn 拡散を抑制しながら、急峻な Zn 変調ドープ多重量子井戸構造や活性層直上の Zn 濃度増大を実現することにより、緩和振動周波数の増大や素子抵抗の低減を図る。

【0045】

【発明の効果】本願発明は、良好な量子井戸構造の活性層領域を有する半導体光素子を実現することが出来る。わけでも、本願発明は良好な p 型変調ドーピングがなされた多重量子井戸構造の活性層領域を有する半導体光素子を実現することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1はInGaAlAs系材料のAl組成比とこれに対するZn濃度の関係を示す図である。

【図2】図2はアンドープとZnドーピングのInGaAlAs両層でのZnのプロファイルの例を示す図である。

【図3】図3はアンドープとZnドーピングのInGaAlAs両層でのZnの別なプロファイルの例を示す図である。

【図4】図4はInGaAlAsによる変調ドープ構造でのZnのプロファイルの例を示す図である。

【図5】図5はInGaAlAsによる変調ドープ構造でのZnのプロファイルの別な例を示す図である。

【図6】図6は本願発明の第1の実施例を示す半導体積層体の断面図である。

【図7】図7は本願発明の第1の実施例を示す装置の光の進行方向と交差する面での断面図である。

【図8】図8は本願発明の第2の実施例を示す半導体積層体の断面図である。

【図9】図9は第2の実施例の半導体積層体での積層方向のZn濃度の分布を示すSIMS分析図である。

【図10】図10は本願発明の第3の実施例を示す装置の光の進行方向と交差する面での断面図である。

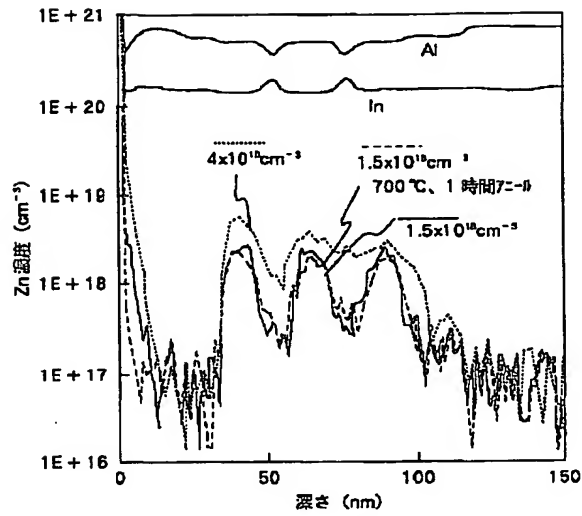
【符号の説明】

1：n-InP基板、2：n-InPバッファ層、3：n-InGaAlAsガイド層、4：アンドープInGaAlAs歪量子井戸層、5：Znドープ障壁層、6：変調ドープ歪量子井戸構造、7：アンドープInGaAlAsガイド層、8：p-InAlAsクラッド層、9：p-InGaAlAsエッチング停止層、10：p-InPクラッド層、11：p-InPクラッド層、12：p-InGaAsコンタクト層、13：アンドープInGaAlAs障壁層、14：歪多重量子井戸構造、15：p-InGaAlAsガイド層、16：p-InAlAsクラッド層、17：p-InGaAlAsエッチング停止層、18：メサ形状、19：p-InGaAlAs層、20：n-InAlAs層、21：p-InGaAlAs層、22：p-InP層。



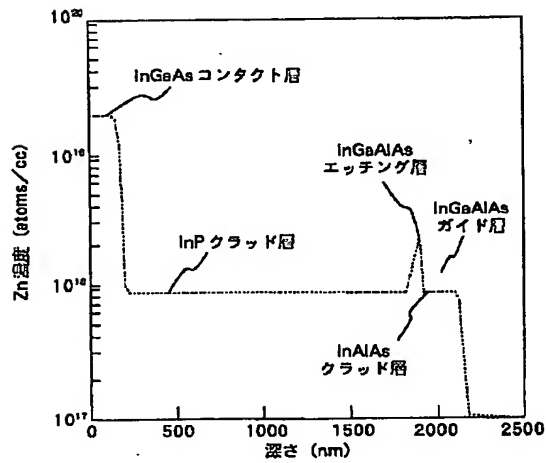
【図5】

図 5



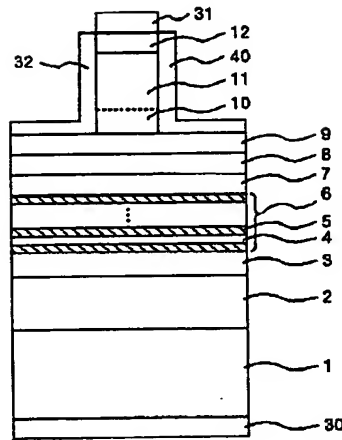
【図9】

図 9



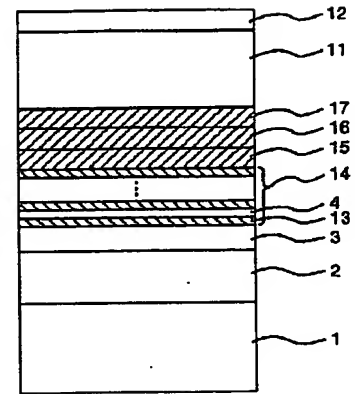
【図7】

図 7



【図8】

図 8



【図10】

図 10

